

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月22日
Date of Application:

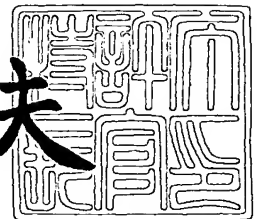
出願番号 特願2003-014045
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-014045]

出願人 株式会社リコー
Applicant(s):

2003年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3064207

【書類名】 特許願

【整理番号】 0209401

【提出日】 平成15年 1月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明の名称】 トナー及び画像形成装置

【請求項の数】 23

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 富田 正実

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 南谷 俊樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 佐々木 文浩

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 江本 茂

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 八木 慎一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 樋口 博人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 渡邊 真弘

【発明者】**【住所又は居所】** 愛知県新城市川治字藤波 1 3**【氏名】** 滝川 唯雄**【特許出願人】****【識別番号】** 000006747**【氏名又は名称】** 株式会社リコー**【代表者】** 桜井 正光**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-245932**【出願日】** 平成14年 8月26日**【代理人】****【識別番号】** 100105681**【弁理士】****【氏名又は名称】** 武井 秀彦**【手数料の表示】****【納付方法】** 予納**【予納台帳番号】** 039653**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9808993**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともトナーバインダー、着色剤、ワックスを含有する乾式トナーにおいて、該ワックスは、トナー粒子中に微粒子状で内包され、該トナーの表面近傍から内部に亘って全体に存在し、かつトナーの表面近傍に存在するワックス濃度が、トナーの内部に存在するワックスの濃度よりも大であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項 2】 前記トナー粒子のトナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1 : 2 に内分する点までの深さまでの部分におけるワックスの占める断面積割合が、5 ~ 4 0 %であることを特徴とする請求項 1 に記載の乾式トナー。

【請求項 3】 前記ワックスは、トナー粒子中に微粒子状で内包され、トナー断面において、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1 : 2 に内分する点までの深さまでに、トナー粒子中に存在する全ワックスの 7 0 個数%以上存在することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の乾式トナー。

【請求項 4】 前記ワックスが、トナーの表面に露出していないことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 5】 前記トナー内部に分散して存在するワックスの分散径が 0 . 1 ~ 3 μ m である分散ワックス粒子が 7 0 個数%以上を占めることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 6】 トナー中のワックス含有量が、樹脂成分 1 0 0 重量%に対して 3 ~ 1 0 重量%であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 7】 前記ワックスとして、脱遊離脂肪酸カルナウバワックス、ライスワックス、モンタン系ワックス、エステルワックスのいずれか、もしくはいずれかを組み合わせて用いることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 8】 トナーバインダーとして、変性ポリエステル (i) を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 9】 前記変性ポリエステル (i) を含むトナー組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られる請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 10】 プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、ウレア結合を有するポリエステルを生成させて得られる請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 11】 前記トナーバインダーが、該変性ポリエステル (i) と共に、変性されていないポリエステル (LL) を含有し、(i) と (LL) の重量比が 5/95～80/20であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 12】 前記トナーバインダーのピーク分子量が 1000～10000であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 13】 前記トナーバインダーのガラス転移点 (T_g) が 40～70℃であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 14】 前記トナーの体積平均粒径 (D_v) が 3.0～8.0 μm であり、さらに個数平均粒径 (D_n) との比、 D_v/D_n が 1.00～1.20であることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 15】 前記トナーの平均円形度が 0.93～1.00であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 16】 前記トナーが紡錘形状であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 17】 前記トナーは紡錘形状であって、長軸 r_1 と短軸 r_2 との比 (r_2/r_1) が 0.5～0.8 で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比 (r_3/r_2) が 0.7～1.0 で表わされることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれか又は 16 に記載の乾式トナー。

【請求項 18】 転写材上のトナー像を、2本のローラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行なう画像形成装置であって、2本のローラ間に加わる

面圧（ローラ荷重／接触面積）が $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下で定着を行なう定着装置を有し、請求項1乃至17のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【請求項19】 前記定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、前記フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置であることを特徴とする請求項18に記載の画像形成装置。

【請求項20】 画像形成を行なうのに用いられる感光体が、アモルファスシリコン感光体であることを特徴とする請求項18又は19に記載の画像形成装置。

【請求項21】 感光体上の潜像を現像するとき、交互電界を印加するための電界印刷手段が付された現像手段を有することを特徴とする請求項18乃至20のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項22】 潜像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置を有することを特徴とする請求項18乃至21のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項23】 感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、トナーを保持し、該トナーは、請求項1乃至17のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための現像剤に使用されるトナー及び該トナーを使用する電子写真現像装置に関する。更に詳しくは、直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、電子写真用

現像剤及び電子写真現像装置に関する。更に直接または間接電子写真多色現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー剤及び画像形成装置（現像装置）及びプロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等において使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において該媒体に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤やキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダー（結着樹脂）を着色剤などと共に溶融混練し、微粉碎したものが用いられている。

【0003】

これらの乾式トナーは、紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱溶融することで定着が行なわれている。その際、熱ロール温度が高すぎると、トナーが過剰に溶融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎると、トナーが十分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化が検討される中で、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性が良好）、かつ定着温度が低い（低温定着性が良好）トナーが求められている。また、トナーには、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性も必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低溶融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。しかし、このようなトナーではホットオフセットの発生が ocorrência やすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイ

ルなどを塗布することが行なわれている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり、装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0004】

そこで、熱ロールにオイル塗布することなくトナーの融着を防ぐために、トナーにワックスを添加する方法が一般的に用いられているが、その離型効果にはワックスのバインダー中での分散状態が大きく影響している。ワックスはバインダー中に相溶してしまうと離型性を発現できず、非相溶なドメイン粒子として存在することにより初めて離型性を向上させることができる。ドメイン粒子の分散径が大きすぎると、トナー粒子表面近傍に存在するワックスの割合が相対的に増加するため、凝集性を示して流動性が悪化したり、長期の使用においてワックスがキャリアや感光体に移行してフィルミングを生じたりして良好な画質を得るのを妨げるという問題が生じる。また、カラートナーにおいては色再現性や透明性を損なうという問題もある。逆に、分散径が小さすぎると、ワックスが過度に微分散されて十分な離型性が得られない。このようにワックスの分散径のコントロールは必要不可欠であるにもかかわらず、未だ適切な方法が見つかっていない。特に粉砕法により製造されるトナーの場合、分散径を決める大きな要因は溶融混練時の練りのせん断力であるが、近年トナー用バインダーに多く用いられているポリエステル樹脂は、その粘度の低さから十分な練りのせん断力が加わらず、ワックスの分散を制御するのが非常に困難で、適度な分散径を得るのが難しかった。

また、粉砕法におけるもう一つの問題として、ワックスが破断面になりやすいために、表面に露出するワックスが多くなってしまうということがある。

【0005】

高品位、高画質の画像を得るためには、トナーの粒子径を小さくしたり、その粒度分布を狭くしたりすることにより改良が図られているが、通常の混練粉砕法による製造方法では、その粒子形状が不定形であり、機械内部では現像部内での

キャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生している。また、その形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動化剤を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。

【0006】

さらに、フルカラー画像を作成するために多色トナーより形成された画像の感光体から転写媒体や紙への転写プロセスも複雑になってきており、粉碎トナーのような不定形の形状による転写性の悪さから、転写された画像のぬけやそれを補うためトナー消費量が多いなどの問題が発生している。

したがって、さらなる転写効率の向上によりトナーの消費量を減少させて画像のぬけのない高品位の画像を得たり、ランニングコストを低減させたいという要求も高まっている。転写効率が非常に良いならば、感光体や転写媒体から未転写トナーを取り除くためのクリーニングユニットが必要なくなり、機器の小型化、低コスト化が図れ、廃棄トナーもなくなるというメリットも同時に有しているからである。このような不定形の形状効果の欠点を補うために種々の球状のトナー製造法が考案されている。

【0007】

これまで、トナー性能の改良のために多くの検討がなされている。トナーの低温定着性及び耐オフセット性を向上させるために、ポリオレフィンの如き低軟化点離型剤（ワックス）をトナーに含有させることが知られている。例えば、特許文献1～3には、特定のDSC吸熱ピークを有するワックスを含有するトナーが提案されている。しかし、これらのトナーは低温定着性と耐オフセット性を更に改良させる必要があり、また、現像性も向上させる必要がある。

【0008】

また、特許文献4～7には、離型剤として、キャンデリラワックス、高級脂肪酸系ワックス、高級アルコール系ワックス、植物系天然ワックス（カルナバ、ライス）、モンタン系エステルワックス等を用いることが提案されている。しかし

ながら、トナーの低温定着性と耐ホットオフセット性を更に改良する必要がある、また、これらのトナーの現像性（帯電性）及び耐久性も向上させる必要がある。一般にこの様な低軟化点離型剤をトナーに含有させると、トナーの流動性が低下するため、現像性や転写性が低下する。また、帯電性、耐久性及び保存性にも悪影響を及しやすい。

【0009】

定着領域（非オフセット領域）の拡大のため、2種以上の離型剤をトナーに含有させることが、特許文献8～13に提案されている。しかし、これらのトナーにおいては、離型剤のトナー粒子への均一分散に未だ問題がある。

【0010】

また、特許文献14では、ポリエステル樹脂と、それぞれ異なる酸価を有し軟化点の異なる2種類のオフセット防止剤を含有したトナーが提案されている。しかし、このトナーでは現像性に未だ問題がある。また、特許文献15、16では、トナー内部におけるワックスの分散径を規定しているが、トナー内部での存在状態、存在位置が不定のため、定着での十分な離型性が得られない場合がある。

【0011】

更に、特許文献17では、トナーの表面に球形ワックスを固定化したトナーが提案されているが、トナーの表面に存在するワックスは、トナーの流動性を低下させるため、現像性や転写性が低下する。また、帯電性、耐久性及び保存性にも悪影響を及しやすい。また、特許文献18では、ワックスがトナー粒子に内包され、かつトナー粒子の表面近傍に局在化したトナーが提案されているが、耐オフセット性と、保存性、耐久性の面で、いずれも不十分な場合がある。

【0012】

一方、トナーは、通常、熱可塑性樹脂を顔料、必要に応じてワックス等の離型剤や帯電制御剤と共に溶融混練した後、微粉碎し、更に分級する混練粉碎法により製造されている。トナーには、必要ならば流動性やクリーニング性を改善するために、無機または有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。通常の混練粉碎法では、トナー形状および表面構造は不定形であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙に変化するものの、トナー形状および表面構造を

任意に制御することは容易ではない。また、トナーの粒度分布をさらに狭くすることは分級の能力の限界やコストアップにつながることから更なる向上が困難な状況にある。また、トナー粒度分布における平均粒径については収率、生産性、コストから考えた場合、小粒径特に $6\ \mu\text{m}$ 以下にすることは粉碎トナーにとって非常に大きな課題となる。

【0013】

近年、電子写真技術の普及に伴って、より精緻かつ高品質な画像形成に対する市場からの要求と共に、装置の高速化、小型軽量化、取扱いの簡易化、多モード少数複写に対する要求も高まっており、特に、オフィスユースのみでなく、ホームユース化やパーソナルユース化が進む中、装置の小型軽量化、数枚の少ない枚数複写時の取扱いの簡易化に対する要求も高まっている。電子写真技術を用いた画像形成装置においては、感光体感光体周囲に配置された帯電手段、像状露光手段、現像手段により、感光体上に順次、帯電、像状露光、トナー現像処理が施こされるが、しかし、現像手段は通常、帯電手段による帯電が行なわれるときには既に立上り、現像剤の十分な帯電等のための所要な作動を開始して現像に備えており、かつこの作動状態は後の複写サイクルに備えて一定期間続けられる。即ち、ホームユースやパーソナルユースのように1度の複写で1枚乃至数枚程度の比較的少ない数枚の複写物が複写されるときには、現像剤中のトナーは攪拌等の機械的ストレスを受ける機会が割合多くなる。また、近年の装置の高速化に対する要求は、装置の急激な立上りをもたらし、これは、トナーは短時間で急速攪拌する等のより強い機械的ストレスを受ける機会が増え、また急激な立上り、高速稼動等のためトナーが装置内で急激な熱的ストレスを受ける傾向が強くなったことを意味している。

【0014】

バインダー樹脂とワックスを混練しバインダー樹脂成分中にワックス分を含むトナーにおいては、ワックスとバインダー樹脂は一般的に相溶性が乏しいので、また、ワックスはバインダー中に相溶してしまうと離型性を発現できず非相溶なドメイン粒子として存在することにより初めて離型性を向上させることができるので、微粒子状で樹脂中に存在しているが、トナーは攪拌等の機械的ストレスを

受けることにより割れて小粒径になりやすい。また、ワックスは無定形を経て比較的速やかに結晶化するに至るものが多いこともあって、ワックスの熱膨張係数は、バインダー樹脂の熱膨張係数と同一ではなく、概してバインダー樹脂の熱膨張係数よりも 3 ～ 1 0 % 程度高い（マイクロクリスタリンワックスを別にして）ので、トナーが急激加熱されるときのように受ける熱的ストレスが急激であれば、トナー粒子はより小粒径に割れやすくなる。そして、過度に小粒径のトナー粒子がもたらす各種の不都合な障害はよく知られているところである。

それだけでなく、トナーを含む乾式現像剤を長期間使用すると、トナーを構成する各粒径のトナー粒子の減り方は一定ではなく、一般的に、大粒径トナー粒子の個数の減る割合が小粒径トナー粒子の個数の減る割合よりも著しい結果、トナーの組成が初期の所望のものと異なり小粒径トナー粒子リッチの組成に変わる。

【 0 0 1 5 】

前記特許文献 1 8 記載の技術は、低融点のワックスがトナー粒子の外側の表面に存在してしまうため生じるトナーの保管中の熱安定性の問題を解決するため、ワックスがトナー粒子に内包されかつ粒子の表面近傍に局在化していることの必要性を開示する点で優れたものであるが、トナーの使用中に受ける機械的及び熱的ストレスと、樹脂—ワックス間の上記のような好ましくない関係を踏まえて、上記トナー粒子の小粒径化の問題を提起するものではなく、それを解決する方策を提示するものでもない。この技術においては、ワックスをトナー粒子の表面近傍にのみ局在化させるため、例えば製造された 1 2 5 ℃ のスラリーは、1 0 秒以内に 2 5 ℃ まで急速に冷却される。またこの技術においては、トナー全量に対するワックス量については記載がないが、唯一記載されている実施例では、トナー粒子全体に対するワックスの量は 1 % 未満であり、これでは、定着時に定着部材表面でワックスがしみだして定着部材にくっつかないようにしているが、ワックス量が少量であるため、離型効果がなくなり、そのため、ホットオフセットの余裕度がなくなることは想像に難くない。

【 0 0 1 6 】

いずれにしても、トナー粒子の割れ方によって内部のワックスのトナー融着の度合い、定着性の度合いなどに影響を及ぼすが、その割れ方を制御することは困

難であり、その割れ方を見越して、ワックスの含有状態を制御することは困難であった。

トナー表面近傍を含めてトナー内部に均一にワックスが分散していると、表面に存在するワックス量が多くなるため、キャリアなどにトナーが融着してしまうという不具合があり、一方、トナー内部にワックスが分散してなく、トナー表面近傍のみにワックスが存在していると、表面に存在するワックスが全くない部分が多くなりすぎ、現像、転写及びクリーニング時にトナーの離型性に齟齬を来たし、定着の際、定着性が悪くなるだけでなく、機械的、熱的ストレスによりトナー粒子の割れを生じやすくなる場合があり、かつ、割れて新たに生じた微細トナーの表面の特性が、好ましくないものになる危険性がある。

【 0 0 1 7 】

【特許文献 1】

特開平 6 - 2 9 5 0 9 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 7 - 8 4 4 0 1 号公報

【特許文献 3】

特開平 9 - 2 5 8 4 7 1 号公報

【特許文献 4】

特開平 5 - 3 4 1 5 7 7 号公報

【特許文献 5】

特開平 6 - 1 2 3 9 9 9 号公報

【特許文献 6】

特開平 6 - 2 3 0 6 0 0 号公報

【特許文献 7】

特開平 6 - 3 2 4 5 1 4 号公報

【特許文献 8】

特開平 1 1 - 2 5 8 9 3 4 号公報

【特許文献 9】

特開平 1 1 - 2 5 8 9 3 5 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 4 - 2 9 9 3 5 7 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 4 - 3 3 7 7 3 7 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 6 - 2 0 8 2 4 4 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 7 - 2 8 1 4 7 8 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 8 - 1 6 6 6 8 6 号公報

【特許文献 1 5】

特開平 8 - 3 2 8 2 9 3 号公報

【特許文献 1 6】

特開平 1 0 - 1 6 1 3 3 5 号公報

【特許文献 1 7】

特開 2 0 0 1 - 3 0 5 7 8 2 号公報

【特許文献 1 8】

特開 2 0 0 2 - 6 5 4 1 号公報

【0 0 1 8】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、低消費電力化において低温定着性と耐オフセット性を向上させ、高品質なトナー画像を形成し、長期の保存性に優れているトナーを提供することにある。

また、定着領域の広い高画質なトナーを提供することにある。またさらに、カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるトナーを提供することにある。

また、より高解像度で、高精細画像の形成が可能なトナーを提供することにある。トナーが高速機を使用した場合に、現像プロセスにおけるトナーとキャリア粒子、現像部材等との機械的衝撃力を受け、トナーが割れた場合でも、適切な量

のワックスがしみ出すことによるトナー融着の防止と、定着プロセスにおける良好な定着性を両立したトナーを提供することもある。

また、前記トナーを用いる画像形成装置及び着脱可能なプロセスカートリッジを提供することにある。

【0 0 1 9】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、定着領域の広いトナーを得るとともに、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、耐割れ性及び割れた場合の性質の変化が少ない乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0 0 2 0】

すなわち、上記課題は、本発明の（１）「少なくともトナーバインダー、着色剤、ワックスを含有する乾式トナーにおいて、該ワックスは、トナー粒子中に微粒子状で内包され、該トナーの表面近傍から内部に亘って全体に存在し、かつトナーの表面近傍に存在するワックス濃度が、トナーの内部に存在するワックスの濃度よりも大であることを特徴とする乾式トナー」、（２）「前記トナー粒子のトナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を１：２に内分する点までの深さまでの部分におけるワックスの占める断面積割合が、５～４０％であることを特徴とする前記第（１）項に記載の乾式トナー」、（３）「前記ワックスは、トナー粒子中に微粒子状で内包され、トナー断面において、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を１：２に内分する点までの深さまでに、トナー粒子中に存在する全ワックスの７０個数％以上存在することを特徴とする前記第（１）項又は第（２）項に記載の乾式トナー」、（４）「前記ワックスが、トナーの表面に露出していないことを特徴とする前記第（１）項乃至第（３）項のいずれかに記載の乾式トナー」、（５）「前記トナー内部に分散して存在するワックスの分散径が０．１～３μmである分散ワックス粒子が７０個数％以上を占めることを特

徴とする前記第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(6)「トナー中のワックス含有量が、樹脂成分100重量%に対して3~10重量%であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(7)「前記ワックスとして、脱遊離脂肪酸カルナウバワックス、ライスワックス、モンタン系ワックス、エステルワックスのいずれか、もしくはいずれかを組み合わせて用いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(8)「トナーバインダーとして、変性ポリエステル(i)を含むことを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(9)「前記変性ポリエステル(i)を含むトナー組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られる前記第(1)項乃至第(8)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(10)「プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、ウレア結合を有するポリエステルを生成させて得られる前記第(1)項乃至第(9)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(11)「前記トナーバインダーが、該変性ポリエステル(i)と共に、変性されていないポリエステル(LL)を含有し、(i)と(LL)の重量比が5/95~80/20であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(10)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(12)「前記トナーバインダーのピーク分子量が1000~10000であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(11)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(13)「前記トナーバインダーのガラス転移点(T_g)が40~70℃であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(12)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(14)「前記トナーの体積平均粒径(D_v)が3.0~8.0 μmであり、さらに個数平均粒径(D_n)との比、D_v/D_nが1.00~1.20であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(13)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(15)「前記トナーの平均円形度が0.93~1.00であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(14)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(16)「前記トナーが紡錘形状であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(14)項のいずれかに記載の乾式トナー」、(17)「前記トナーは紡錘形状であって、長軸r₁と短軸r₂との比(r₂/r₁)が0.5~0.8

で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比 (r_3/r_2) が 0.7～1.0 で表わされることを特徴とする前記第 (1) 項乃至第 (14) 項のいずれか又は第 (16) 項に記載の乾式トナー」により達成される。

また、上記課題は、本発明の (18) 「転写材上のトナー像を、2本のローラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行なう画像形成装置であって、2本のローラ間に加わる面圧 (ローラ荷重/接触面積) が $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下で定着を行なう定着装置を有し、前記第 (1) 項乃至第 (17) 項のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置」、(19) 「前記定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、前記フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置であることを特徴とする前記第 (18) 項に記載の画像形成装置」、(20) 「画像形成を行なうのに用いられる感光体が、アモルファスシリコン感光体であることを特徴とする前記第 (18) 項又は第 (19) 項に記載の画像形成装置」、(21) 「感光体上の潜像を現像するとき、交互電界を印加するための電界印刷手段が付された現像手段を有することを特徴とする前記第 (18) 項乃至第 (20) 項のいずれかに記載の画像形成装置」、(22) 「潜像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置を有することを特徴とする前記第 (18) 項乃至第 (21) 項のいずれかに記載の画像形成装置」により達成される。

また、上記課題は、本発明の (23) 「感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、トナーを保持し、該トナーは、前記第 (1) 項乃至第 (17) 項のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ」により達成される。

【0021】

本発明者らは、ワックス粒子が適度な粒子径で安定して分散されるトナー及びトナーの製造方法を見い出した。これは、O/W型エマルジョン中で、疎水性のワックスは、周囲の水の影響を受け、同様に疎水性のバインダー樹脂の方に追い

やられ、さらに、溶解して柔らかい状態にある疎水性のバインダー樹脂成分中に浸透するが、浸透速度をあまり上げない（あまりに高い溶解性の溶媒を使用したり、特にあまりに高く加熱しない）方が好ましい。その結果、同じ疎水性とは云え極性基の部位の多さに違いのあるトナーバインダーへの浸透程度には深度方向にある種の勾配が生じ、かつ、バインダー（特に、変性されたポリエステル）において極性基の結合部分がワックスとの界面において負吸着を起こし、極性の低いワックスを安定して分散させるようになるからと考えられる。さらに、特に、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は膨潤分散し、水系媒体中で分散させてトナー粒子を得るこの方法においては、例えば、35℃～45℃で30～120分間放置することによって、極性の高い結合部分が水と若干の親和性を示してトナー表面付近に選択的に移行するものの、ワックス粒子が表面に露出するのを妨げるという作用も発揮される。

【0022】

該トナーの表面近傍から内部に亘って存在し、かつそのワックスのうち、トナーの表面近傍に存在するワックス濃度が、トナーの内部に存在するワックスの濃度よりも大であることにより、定着時に十分なワックスが染み出すことが可能となり、定着オイルを必要としない、いわゆるオイルレス定着が特に光沢のあるカラートナーにおいても可能となる。その一方で、トナーの中心に近い部分に多くのワックスが存在しても、定着時に十分なワックスが染み出すことが困難となる。本発明者らは、定着後のトナーと転写紙の断面観察の結果、トナーの内部に存在するワックスは、トナー中に残存していることを確認し、この事実からも実証された。さらに通常の使用条件下ではトナーの表面に存在するワックスが少ないため、耐久性、安定性や保存性にも優れる。

また、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1：2に内分する点までの深さまでの部分に存在するワックスの占める断面積割合が、5～40%であること、特にワックスがトナーの表面近傍に全ワックスの70個数%以上分散して存在することにより、このような傾向は一層著しくなる。

【0023】

トナーの表面近傍から内部に亘って存在するワックスのうち、トナーの表面近傍に存在するワックス濃度が、トナーの内部に存在するワックスの濃度よりも少ない場合、及び特に、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1：2に内分する点までの深さまでの部分に存在するワックスの占める断面積割合が、5%よりも少ない場合には、トナーの内部にたとえ多量のワックスが存在しても、定着時にトナーの表面からワックスが染み出すことが困難となることがあり、耐ホットオフセット性が不十分になることがあり、また、40%よりも多い場合には、トナーの表面からワックスが染み出しやすくなり、耐熱性や、耐久性の面で不十分になることがある。

【0024】

更に、トナーの表面近傍に全ワックスの70個数%以上分散して存在ことで、確実に定着時に十分なワックスが染み出すことが可能となり、十分なオイルレス定着が可能となる。

【0025】

本発明のトナー中に存在するワックス分散径の分布は、0.1～3 μ mの粒子が70個数%以上、より好ましくは1 μ m～2 μ mの粒子が70個数%以上である。0.1 μ mより小さい粒子が多いと、定着時にトナーの表面からワックスが染み出すことが困難となり十分な離型性を発現できない。また、3 μ mより大きい粒子が多いと、トナーの表面からワックスが染み出しやすくなり、凝集性を示して流動性が悪化したり、フィルミングを生じたりするばかりか、カラートナーにおいては色再現性や光沢性を著しく低下させてしまう。

【0026】

本発明においては、ワックスの最大方向の粒径をもってワックス分散径とした。具体的には、トナーをエポキシ樹脂に包埋して約100 μ mに超薄切片化し、四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡（TEM）により倍率10000倍でトナーの断面観察を行ない、写真撮影し、この写真20点（20個のトナー）を画像評価することにより、ワックスの分散状態を観察し分散径を測定した。

【0027】

トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1 : 2 に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1 : 2 に内分する点までの深さまでの部分のワックスの存在割合を、面積比で求める。トナー表面には存在せずにトナーの表面近傍に存在するワックスとは、前記写真におけるトナー粒子の表面と中心の部分との距離の中間部分（2 等分した中間点）を結んだ曲線よりもトナーの表面側に存在していることを示す（但し、表面と中心の部分との距離の中間部分を結んだ曲線上にワックスが存在する場合は、中央側に存在すると判断する）。

【0028】

本発明においては、トナーの表面近傍、トナーの内部に存在するワックスの濃度を公知の測定方法に基づいて直接測定しても良いが、より簡便な方法として、トナー断面におけるワックスの面積の占有割合によって、トナーの表面近傍に存在するワックスの割合、トナーの内部に存在するワックスの割合を測定している。

なお、本発明において、トナーの表面近傍とは、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1 : 2 に内分する点までの深さまでを表わし、トナーの内部とは、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1 : 2 に内分する点からトナーの中心までを表わす。

【0029】

本発明においては、トナー中のワックス含有量が、樹脂成分 100 重量%に対して 3 ~ 10 重量%であることがより好ましい。トナー全量に対するワックス量が 3 % 未満だと、定着時には、定着部材表面でワックスがしみ出して定着部材にくっつかないようにしているが、ワックス量が少ないため、ワックスによる離型効果がなくなり、そのため、ホットオフセットの余裕度がなくなることがある。一方、10 % を超えると、ワックスは低温で溶融するため、熱エネルギー、機械エネルギーの影響を受けやすく、現像部でのキャリアとの攪拌時に、ワックスがトナー表面から離脱し、キャリア表面に付着し、キャリアの帯電能を低下させて

しまうことがある。

【0030】

また、ワックスの示差走査熱量計 (DSC) により測定される昇温時の吸熱ピークは、65～115℃でトナーの低温定着が可能になるが、融点が65℃未満では流動性が悪くなり、115℃より高いと定着性が悪くなる傾向がある。

ワックスは定着時に速やかにトナー表面にしみ出ることによって目的を達成する。酸価の高いワックスは離型剤としての機能が低下するので、離型剤としての機能を確保するには、酸価値 5 KOHmg/g 以下の酸価を有した脱遊離脂肪酸カルナバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、エステルワックスを用いることが好ましい。

【0031】

本発明で言う変性ポリエステルは、ポリエステル樹脂中にエステル結合以外の結合基が存在したり、また、ポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した状態をさす。例えばポリエステル末端をエステル結合以外のもので反応させたもの、具体的には末端に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し活性水素化合物とさらに反応させ末端を変性したものをさす。

【0032】

本発明で用いる好ましい変性されたポリエステル (i) としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート (3) と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0033】

ポリオール (1) としては、ジオール (1-1) および3価以上のポリオール

(1-2) が挙げられ、(1-1) 単独、または (1-1) と少量の (1-2) の混合物が好ましい。ジオール (1-1) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A など) ; ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールとの併用である。3 価以上のポリオール (1-2) としては、3 ~ 8 価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3 価以上のフェノール類 (トリスフェノール PA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記 3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0034】

ポリカルボン酸 (2) としては、ジカルボン酸 (2-1) および 3 価以上のポリカルボン酸 (2-2) が挙げられ、(2-1) 単独、および (2-1) と少量の (2-2) の混合物が好ましい。ジカルボン酸 (2-1) としては、アルケニレンジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など) ; アルケニレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4 ~ 20 のアルケニレンジカルボン酸およ

び炭素数 8～20 の芳香族ジカルボン酸である。3 価以上のポリカルボン酸 (2-2) としては、炭素数 9～20 の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸 (2) としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど) を用いてポリオール (1) と反応させてもよい。

【0035】

ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 $[OH] / [COOH]$ として、通常 $2/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは $1.3/1 \sim 1.02/1$ である。

【0036】

ポリイソシアネート (3) としては、脂肪族ポリイソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート ($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら 2 種以上の併用が挙げられる。

【0037】

ポリイソシアネート (3) の比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [OH] の当量比 $[NCO] / [OH]$ として、通常 $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ 、さらに好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ である。 $[NCO] / [OH]$ が 5 を超えると低温定着性が悪化する。 $[NCO]$ のモル比が 1 未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のポリイソシアネート (3) 構成成分の含有量は、通常 0

・ 5～40重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0038】

・ イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステル分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0039】

・ アミン類（B）としては、ジアミン（B1）、3価以上のポリアミン（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプタン（B4）、アミノ酸（B5）、および（B1）～（B5）のアミノ基をブロックしたもの（B6）などが挙げられる。ジアミン（B1）としては、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）；および脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）などが挙げられる。3価以上のポリアミン（B2）としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール（B3）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン（B4）としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸（B5）としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。（B1）～（B5）のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、前記（B1）～（B5）のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、（B1）および（B1）と少量の（B2）の混合物である。

【0040】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

【0041】

アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類（B）中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ が 2 を超えたり $1/2$ 未満では、ウレア変性ポリエステル（i）の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル（i）中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 $100/0 \sim 10/90$ であり、好ましくは $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$ である。ウレア結合のモル比が 10% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0042】

本発明で用いるウレア変性ポリエステル（u）は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル（u）の重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万～1000 万、さらに好ましくは 3 万～100 万である。このときのピーク分子量は $1000 \sim 10000$ で 1000 未満では伸長反応しにくく、トナーの弾性が少なく、その結果耐ホットオフセット性が悪化する。また 10000 を超えると定着性の低下や粒子化や粉碎において製造上の課題が高くなる。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル（LL）を併用する場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。（u）単独の場合は、数平均分子量は、通常 20000 以下、好ましくは $1000 \sim 10000$ 、さらに好ましくは $2000 \sim 8000$ である。 20000 を超えると低温定着性お

よびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0043】

本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル（u）単独使用だけでなく、この（u）と共に、変性されていないポリエステル（LL）をトナーバインダー成分として含有させることもできる。（LL）を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。（LL）としては、前記（u）のポリエステル成分と同様なポリオール（1）とポリカルボン酸（2）との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも（u）と同様である。また、（LL）は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。（u）と（LL）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、（u）のポリエステル成分と（LL）は類似の組成が好ましい。（LL）を含有させる場合の（u）と（LL）の重量比は、通常5／95～80／20、好ましくは5／95～30／70、さらに好ましくは5／95～25／75、特に好ましくは7／93～20／80である。（u）の重量比が5％未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0044】

（LL）のピーク分子量は、通常1000～10000、好ましくは2000～8000、さらに好ましくは2000～5000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。（LL）の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10～120、特に好ましくは20～80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。（LL）の酸価は1～5、好ましくは2～4である。ワックスに高酸価ワックスを使用するためバインダーは低酸価バインダーが帯電や高体積抵抗につながるので2成分トナーにはマッチしやすい。

【0045】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点（T_g）は通常50～70℃、好ましくは55～65℃である。50℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化

し、70℃を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0046】

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバ

イオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0047】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先に挙げた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0048】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて

混合、混練してマスターバッチを得ることができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0049】

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、及びサリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0050】

本発明において用いる荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定

されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲で用いられる。より好ましくは、0.2～5 重量部の範囲がよい。10 重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練することもできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0051】

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu\sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0052】

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0053】

このような流動化剤は表面処理を行なって、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタ

ネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0054】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造されたポリマー微粒子などを挙げるができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 μ mのものが好ましい。

【0055】

本発明の乾式トナーの製法に関して以下に詳述する。

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。

ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧しながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート（3）を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）を得る。さらに（A）にアミン類（B）を0～140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。（3）を反応させる際および（A）と（B）を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート（3）に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル（LL）を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で（LL）を製造し、これを前記（u）の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

【0056】

また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0057】

本発明のトナーは、トナー原料組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、この分散液を水系媒体中で分散することによって製造することができる。この場合、本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0058】

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）からなる分散体を、（B）と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル（u）を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル（u）やプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル（u）やプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナ

一原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させるときに混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0059】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高压ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1 \sim 5$ 分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ (加圧下)、好ましくは $40 \sim 98^\circ\text{C}$ である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル (u) やプレポリマー (A) からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0060】

ウレア変性ポリエステル (u) やプレポリマー (A) を含むトナー組成物 100 部に対する水系媒体の使用量は、通常 $50 \sim 2000$ 重量部、好ましくは $100 \sim 1000$ 重量部である。50 重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000 重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0061】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム

塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0062】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、3- [オメガフルオロアルキル (C6～C11) オキシ] -1-アルキル (C3～C4) スルホン酸ナトリウム、3- [オメガフルオロアルカノイル (C6～C8) -N-エチルアミノ] -1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル (C11～C20) カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C7～C13) 及びその金属塩、パーフルオロアルキル (C4～C12) スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-2-ヒドロキシエチル-パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6～C10) -N-エチルスルホン酸グリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C6～C16) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0063】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（ダイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-100、F150（ネオス社製）

などが挙げられる。

【0064】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121 (旭硝子社製)、フロラードFC-135 (住友3M社製)、ユニダインDS-202 (ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップEF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

【0065】

また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることができる。

【0066】

また、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する (メタ) アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、また

はビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0067】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で充分目的とする品質が得られる。

【0068】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0069】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとする

こともできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル（u）や（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2 種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー（A）100部に対する溶剤の使用量は、通常0～300部、好ましくは0～100部、さらに好ましくは25～70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0070】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0071】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス

、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で充分目的とする品質が得られる。乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

【0072】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行なうことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行なうのが好ましい。

【0073】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0074】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などが挙げられる。

【0075】

本発明のトナーの体積平均粒径（ D_v ）が $3 \sim 8 \mu m$ であり、個数平均粒径（ D_n ）との比（ D_v/D_n ）が $1.00 \sim 1.20$ であり、好適には体積平均粒径 $3 \sim 6 \mu m$ で D_v/D_n が $1.00 \sim 1.15$ の乾式トナーにより、耐熱保存

性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。中でもまた、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行なわれても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【 0 0 7 6 】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得るために有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも重量平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象は微粉の含有率が大きく関係し、特に $3\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が 10% を超えるとキャリアへの付着や高いレベルで帯電の安定性を図る場合支障となる。

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、 D_v/D_n が 1.20 以上では解像力が低下してくる。粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の場合にはトナーの浮遊による人体への影響も心配され、また $8\ \mu\text{m}$ 以上では感光体上のトナー像の鮮鋭度が低下し解像力も低下してくる。

【 0 0 7 7 】

トナーの平均粒径及び粒度分布はカーコールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンター TA-II やコールター

マルチサイザーII（いずれもコールター社製）が挙げられる。本発明においてはコールターカウンターTA-II型を用いて個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科技研）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）接続し測定した。

【0078】

本発明の乾式トナーの円形度は、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000（シスメックス（株）製）により計測される。

本発明のトナーの平均円形度は0.93～1.00であり、特定の形状と形状の分布を有することが重要であり、平均円形度が0.93未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状、すなわち、本発明で言う平均円形度が0.93未満のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。不定形の粒子は感光体等への平滑性媒体への接触点が多く、また突起先端部に電荷が集中することからファンデルワールス力や鏡像力が比較的球形な粒子よりも付着力が高い。そのため静電的な転写工程においては、不定形粒子と球形の粒子の混在したトナーでは球形の粒子が選択的に移動し、文字部やライン部画像抜けが起こった。

また、残されたトナーは次の現像工程のために除去しなければならず、クリーナ装置が必要であったり、トナーイールド（画像形成に使用されるトナーの割合）が低かったりする不具合点が生じる。粉碎トナーの円形度は通常0.910～0.920である。具体的な円形度の測定法は後述する。

【0079】

本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μ m程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂

、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない 1 成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0080】

以下、本発明において、さらに好適に用いられるトナーについて説明する。本発明のトナーは、紡錘形状であることが好ましい。

トナー形状が一定しない不定形、又は扁平形状では粉体流動性が悪いことから、次のような課題を持つ。すなわち、摩擦帯電が円滑に行なえないことから地肌汚れ等の問題が発生しやすい。また、微小な潜像ドットを現像する際には、緻密で均一なトナー配置をとりにくいことから、ドット再現性に劣る。また、静電転写方式では、電気力線の影響を受けにくく、転写効率が劣る。

トナーが真球に近い場合、粉体流動性が良すぎて、外力に対して過度に作用してしまうことから、現像及び転写の際に、ドットの外側にトナー粒子が飛び散りやすいといった問題がある。また、球形トナーでは、感光体上で転がりやすいため、感光体とクリーニング部材との間に潜り込みクリーニング不良となることが多いという問題点がある。

本発明の紡錘形状のトナーは、粉体流動性が適度に調節されているために、摩

擦帯電が円滑に行なわれて地肌汚れを発生させることがなく、微小な潜像ドットに対して整然と現像され、その後、効率よく転写されてドット再現性に優れる。更に、その際の飛び散りに対しては、粉体流動性が適度にブレーキをかけて飛び散りを防いでいる。紡錘形状のトナーは球形トナーに比べて、転がる軸が限られていることから、クリーニング部材の下に潜り込むようなクリーニング不良が発生しにくい。

【0081】

また、本発明のトナーは、図1に模式的に示されるように、長軸 r_1 と短軸 r_2 との比 (r_2 / r_1) が $0.5 \sim 0.8$ で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比 (r_3 / r_2) が $0.7 \sim 1.0$ で表わされる紡錘形状であることが好ましい。また、同図に断面が模式的に示される断面のように、トナーの表面近傍に存在するワックス濃度が、トナーの内部に存在するワックスの濃度よりも大であることを特徴としている。

長軸と短軸との比 (r_2 / r_1) が 0.5 未満では、真球形状から離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性及び転写効率が劣るために高品位な画質が得られなくなる。

長軸と短軸との比 (r_2 / r_1) が 0.8 を越えると、球形に近づくために、低温低湿の環境下では特にクリーニング不良が発生することがある。また、厚さと短軸との比 (r_3 / r_2) が 0.7 未満では、扁平形状に近く、不定形トナーのように飛び散りは少ないが、球形トナーのような高転写率は得られない。特に、厚さと短軸との比 (r_3 / r_2) が 1.0 では、長軸を回転軸とする回転体となる。これに近い紡錘状形状にすることで不定形・扁平形状でもなく真球状でもない形状であって、双方の形状が有する摩擦帯電性、ドット再現性、転写効率、飛び散りの防止性、クリーニング性の全てを満足させる形状となる。

図1は、長軸、短軸、厚さの関係を説明する図であり、図中の符号 r_1 、 r_2 、 r_3 で示され、長さは、走査型電子顕微鏡 (SEM) で、視野の角度を変えて写真を撮り、観察しながら測定したものである。

【0082】

本発明の画像形成装置は、本発明のトナーを使用し、転写材上のトナー像を、

2本のローラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行なう画像形成装置であって、2本のローラ間に加わる面圧（ローラ荷重／接触面積）が 1.5×10^5 Pa以下で定着を行なう画像形成装置であることを特徴とする。

図2に本発明の画像形成装置における定着装置の概略図を示す。この図において、（1）は定着ローラ、（2）は加圧ローラ、（3）は金属シリンダー、（4）はオフセット防止層、（5）は加熱ランプ、（6）は金属シリンダー、（7）はオフセット防止層、（8）は加熱ランプ、（T）はトナー像、（S）は支持体（紙等の転写紙）を示す。

本発明の画像形成装置で用いられるような定着装置において、2本のローラ間に加わる面圧（ローラ荷重／接触面積）を 1.5×10^5 Pa以下で定着することは従来はなかった。従来の面圧は 1.5×10^5 Paを越えており、そうでないと、十分に定着することができなかった。これに対し、本発明のトナーは低温でも定着できるものであり、面圧が 1.5×10^5 Pa以下という低面圧でも定着することが可能になる。また、低面圧にしたことで、転写媒体上のトナー画像を押しつぶし乱さないので、高精細な画像出力が可能となる。

【0083】

本発明の画像形成装置は、本発明のトナーを使用し、定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、前記フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置であることを特徴とする画像形成装置である。

本発明の定着装置は、図3に示すように、定着フィルムを回転させて定着する、いわゆるサーフ定着装置である。以下詳説すると、定着フィルムはエンドレスベルト状耐熱フィルムであり、該フィルムの支持回転体である駆動ローラと、従動ローラと、この両ローラ間の下方に設けたヒータ支持体に保持させて固定支持させて配設した加熱体とに懸回張設してある。

従動ローラは定着フィルムのテンションローラを兼ね、定着フィルムは駆動ローラの図中時計回転方向の回転駆動によって、時計回転方向に向かって回転駆動される。この回転駆動速度は、加圧ローラと定着フィルムが接する定着ニップ領

域Lにおいて転写材と定着フィルムの速度が等しくなる速度に調節される。

ここで、加圧ローラはシリコンゴム等の離型性のよいゴム弾性層を有するローラであり、反時計周りに回転しつつ、前記定着ニップ領域Lに対して総圧4～10 kgの当接圧をもって圧接させてある。

また定着フィルムは、耐熱性、離型性、耐久性に優れたものが好ましく、総厚100 μ m以下、好ましくは40 μ m以下の薄肉のものを使用する。例えばポリイミド、ポリエーテルイミド、PES（ポリエーテルサルファイド）、PFA（4フッ化エチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂）等の耐熱樹脂の単層フィルム、或いは複合層フィルム、例えば20 μ m厚フィルムの少なくとも画像当接面側にPTFE（4フッ化エチレン樹脂）、PFA等のフッ素樹脂に導電材を添加した離型性コート層を10 μ m厚に施したもののや、フッ素ゴム、シリコンゴム等の弾性層を施したものである。

【0084】

図3において、本実施形態の加熱体は平面基板および定着ヒータから構成されており、平面基板は、アルミナ等の高熱伝導度且つ高電気抵抗率を有する材料からなっており、定着フィルムと接触する表面には抵抗発熱体で構成した定着ヒータを長手方向に設置してある。かかる定着ヒータは、例えばAg/Pd、Ta₂N等の電気抵抗材料をスクリーン印刷等により線状もしくは帯状に塗工したものである。また、前記定着ヒータの両端部には、図示しない電極が形成され、この電極間に通電することで抵抗発熱体が発熱する。さらに、前記基板の定着ヒータが具備させてある面と逆の面にはサーミスタによって構成した定着温度センサが設けられている。

定着温度センサによって検出された基板の温度情報は図示しない制御手段に送られ、かかる制御手段により定着ヒータに供給される電力量が制御され、加熱体は所定の温度に制御される。

【0085】

本発明のプロセカートリッジは、本発明のトナーを使用し、感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセカートリッジであることを

特徴とする。

図 4 に本発明のプロセскарトリッジを有する画像形成装置の概略構成を示す。

図において、(10) はプロセскарトリッジ全体を示し、(11) は感光体、(12) は帯電手段、(13) は現像手段、(14) はクリーニング手段を示す。

本発明においては、上述の感光体(11)、帯電手段(12)、現像手段(13) 及びクリーニング手段(14) 等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンタ等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

【0086】

本発明のプロセскарトリッジを有する画像形成装置は、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段からの画像露光光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物(コピー) として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

【0087】

本発明の画像形成装置は、画像形成を行なうのに用いられる感光体が、アモルファスシリコン感光体であることを特徴とする画像形成装置である。

(アモルファスシリコン感光体について)

本発明に用いられる電子写真用感光体としては、導電性支持体を 50℃～400℃に加熱し、該支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法等の成膜法により a-Si

からなる光導電層を有するアモルファスシリコン感光体（以下、「a-Si系感光体」と称する。）を用いることができる。なかでもプラズマCVD法、すなわち、原料ガスを直流または高周波あるいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上にa-Si堆積膜を形成する方法が好適なものとして用いられている。

【0088】

（層構成について）

アモルファスシリコン感光体の層構成は例えば以下のようなものである。図5は、層構成を説明するための模式的構成図である。図5（a）に示す電子写真用感光体（500）は、支持体（501）の上にa-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層（502）が設けられている。図5（b）に示す電子写真用感光体（500）は、支持体（501）の上に、a-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層（502）と、アモルファスシリコン系表面層（503）とから構成されている。図5（c）に示す電子写真用感光体（500）は、支持体（501）の上に、a-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層（502）と、アモルファスシリコン系表面層（503）と、アモルファスシリコン系電荷注入阻止層（504）とから構成されている。図5（d）に示す電子写真用感光体（500）は、支持体（501）の上に、光導電層（502）が設けられている。該光導電層（502）はa-Si:H、Xからなる電荷発生層（505）ならびに電荷輸送層（506）とからなり、その上にアモルファスシリコン系表面層（503）が設けられている。

【0089】

（支持体について）

感光体の支持体としては、導電性でも電気絶縁性であってもよい。導電性支持体としては、Al、Cr、Mo、Au、In、Nb、Te、V、Ti、Pt、Pd、Fe等の金属、およびこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも感

光層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。

支持体の形状は平滑表面あるいは凹凸表面の円筒状または板状、無端ベルト状であることができ、その厚さは、所望通りの画像形成装置用感光体を形成し得るように適宜決定するが、画像形成装置用感光体としての可撓性が要求される場合には、支持体としての機能が充分発揮できる範囲内で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、支持体は製造上および取り扱い上、機械的強度等の点から通常は $10\mu\text{m}$ 以上とされる。

【0090】

(注入防止層について)

本発明に用いることができるアモルファスシリコン感光体には必要に応じて導電性支持体と光導電層との間に、導電性支持体側からの電荷の注入を阻止する働きのある電荷注入阻止層を設けるのがいっそう効果的である(図5(c)参照)。すなわち、電荷注入阻止層は感光層が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、支持体側より光導電層側に電荷が注入されるのを阻止する機能を有し、逆の極性の帯電処理を受けた際にはそのような機能が発揮されない、いわゆる極性依存性を有している。そのような機能を付与するために、電荷注入阻止層には伝導性を制御する原子を光導電層に比べ比較的多く含有させる。

電荷注入阻止層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的效果等の点から好ましくは $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\sim 4\mu\text{m}$ 、最適には $0.5\sim 3\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。

【0091】

(光導電層について)

光導電層は必要に応じて下引き層上に形成され、光導電層の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的效果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは $1\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\sim 50\mu\text{m}$ 、最適には $23\sim 45\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。

【0092】

(電荷輸送層について)

電荷輸送層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を輸送する機能を主として

奏する層である。この電荷輸送層は、その構成要素として少なくともシリコン原子と炭素原子と弗素原子とを含み、必要であれば水素原子、酸素原子を含む $a-SiC(H, F, O)$ からなり、所望の光導電特性、特に電荷保持特性、電荷発生特性および電荷輸送特性を有する。本発明においては酸素原子を含有することが特に好ましい。

電荷輸送層の層厚は所望の電子写真特性が得られることおよび経済的効果などの点から適宜所望にしたがって決定され、電荷輸送層については、好ましくは $5 \sim 50 \mu m$ 、より好ましくは $10 \sim 40 \mu m$ 、最適には $20 \sim 30 \mu m$ とされるのが望ましい。

【0093】

(電荷発生層について)

電荷発生層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を発生する機能を主として奏する層である。この電荷発生層は、構成要素として少なくともシリコン原子を含み、実質的に炭素原子を含まず、必要であれば水素原子を含む $a-Si:H$ から成り、所望の光導電特性、特に電荷発生特性、電荷輸送特性を有する。

電荷発生層の層厚は所望の電子写真特性が得られることおよび経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは $0.5 \sim 15 \mu m$ 、より好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ 、最適には $1 \sim 5 \mu m$ とされる。

【0094】

(表面層について)

本発明に用いることができるアモルファスシリコン感光体には、必要に応じて上述のようにして支持体上に形成された光導電層の上に、更に表面層を設けることができ、アモルファスシリコン系の表面層を形成することが好ましい。この表面層は自由表面を有し、主に耐湿性、連続繰り返し使用特性、電気的耐圧性、使用環境特性、耐久性において本発明の目的を達成するために設けられる。

本発明における表面層の層厚としては、通常 $0.01 \sim 3 \mu m$ 、好適には $0.05 \sim 2 \mu m$ 、最適には $0.1 \sim 1 \mu m$ とされるのが望ましいものである。層厚が $0.01 \mu m$ よりも薄いと感光体を使用中に摩耗等の理由により表面層が失われてしまい、 $3 \mu m$ を超えると残留電位の増加等の電子写真特性低下がみられる

。

【0095】

本発明の画像形成装置は、感光体上の潜像を現像するときに、交互電界を印加することを特徴とする画像形成装置である。

図6に示した本実施例の現像器(20)において、現像時、現像スリーブ(21)には、電源(22)により現像バイアスとして、直流電圧に交流電圧を重畳した振動バイアス電圧が印加される。背景部電位と画像部電位は、上記振動バイアス電位の最大値と最小値の間に位置している。これによって現像部(23)に向きが交互に変化する交互電界が形成される。この交互電界中で現像剤のトナーとキャリアが激しく振動し、トナーが現像スリーブ(21)およびキャリアへの静電的拘束力を振り切って感光体ドラム(24)に飛翔し、感光体ドラムの潜像に対応して付着する。

振動バイアス電圧の最大値と最小値の差(ピーク間電圧)は、0.5～5KVが好ましく、周波数は1～10KHzが好ましい。振動バイアス電圧の波形は、矩形波、サイン波、三角波等が使用できる。振動バイアスの直流電圧成分は、上記したように背景部電位と画像部電位の間の値であるが、画像部電位よりも背景部電位に近い値である方が、背景部電位領域へのかぶりトナーの付着を防止する上で好ましい。

振動バイアス電圧の波形が矩形波の場合、デューティ比を50%以下とすることが望ましい。ここでデューティ比とは、振動バイアスの1周期中でトナーが感光体に向かおうとする時間の割合である。このようにすることにより、トナーが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を大きくすることができるので、トナーの運動がさらに活発化し、トナーが潜像面の電位分布に忠実に付着してざらつき感や解像力を向上させることができる。またトナーとは逆極性の電荷を有するキャリアが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を小さくすることができるので、キャリアの運動を沈静化し、潜像の背景部にキャリアが付着する確率を大幅に低減することができる。

【0096】

本発明の画像形成装置は、帯電装置が、潜像担持体に帯電部材を接触させ、当

該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置であることを特徴とする画像形成装置である。

(ローラ帯電の場合)

図 8 (a) に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光ドラムに接触させた帯電部材である帯電ローラーは芯金とこの芯金の外周に同心一体にローラー上に形成した導電ゴム層を基本構成とし、芯金の両端を不図示の軸受け部材などで回転自由に保持させると共に、不図示の加圧手段によって感光ドラムに所定の加圧力で押圧させており、本図の場合はこの帯電ローラーは感光ドラムの回転駆動に従動して回転する。帯電ローラーは、直径 9 mm の芯金上に $100000\ \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の中抵抗ゴム層を被膜して直径 16 mm に形成されている。

帯電ローラーの芯金と図示の電源とは電氣的に接続されており、電源により帯電ローラーに対して所定のバイアスが印加される。これにより感光体の周面が所定の極性、電位に一樣に帯電処理される。

本発明で使われる帯電部材の形状としてはローラーの他にも、磁気ブラシ、ファークラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは例えば Zn-Cu フェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネツトロールによって構成される。また、ファークラシを用いる場合、例えばファークラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属、および金属酸化物により導電処理されたファーを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電器とする。

【0097】

(ファークラシ帯電の場合)

図 8 (b) に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体に対して、ファークラシによって構成さ

れるブラシローラが、ブラシ部の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

本例における接触帯電部材としてのファークラシローラは、電極を兼ねる直径 6 mm の金属製の芯金に、ブラシ部としてユニチカ（株）製の導電性レーヨン繊維 REC-B をパイル地にしたテープをスパイラル状に巻き付けて、外径 14 mm、長手長さ 250 mm のロールブラシとしたものである。ブラシ部のブラシは 300 デニール／50 フィラメント、1 平方ミリメートル当たり 155 本の密度である。このロールブラシを内径が 12 mm のパイプ内に一方向に回転させながらさし込み、ブラシと、パイプが同心となるように設定し、高温多湿雰囲気中に放置してクセ付けで斜毛させた。

ファークラシローラの抵抗値は印加電圧 100 V において $1 \times 10^5 \Omega$ である。この抵抗値は、金属製の直径 ϕ 30 mm のドラムにファークラシローラをニップ幅 3 mm で当接させ、100 V の電圧を印加したときに流れる電流から換算した。

ファークラシ帯電器の抵抗値は、被帯電体である感光体上にピンホール等の低耐圧欠陥部が生じた場合にもこの部分に過大なリーク電流が流れ込んで帯電ニップ部が帯電不良になる画像不良を防止するために $10^4 \Omega$ 以上必要であり、感光体表面に十分に電荷を注入させるために $10^7 \Omega$ 以下である必要がある。

また、ブラシの材質としては、ユニチカ（株）製の REC-B 以外にも、REC-C、REC-M1、REC-M10、さらに東レ（株）製の SA-7、日本蚕毛（株）製のサンダーロン、カネボウ製のベルトロン、クラレ（株）のクラカーボ、レーヨンにカーボンを分散したもの、三菱レーヨン（株）製のローバル等が考えられる。ブラシは一本が 3～10 デニールで、10～100 フィラメント／束、80～600 本／mm の密度が好ましい。毛足は 1～10 mm が好ましい。

このファークラシローラは感光体の回転方向と逆方向（カウンター）に所定の周速度（表面の速度）をもって回転駆動され、感光体面に対して速度差を持って接触する。そしてこのファークラシローラに電源から所定の帯電電圧が印加されることで、回転感光体面が所定の極性・電位に一樣に接触帯電処理される。本例

では該ファークラシローラによる感光体の接触帯電は直接注入帯電が支配的となつて行なわれ、回転感光体表面はファークラシローラに対する印加帯電電圧とほぼ等しい電位に帯電される。

本発明で使われる帯電部材の形状としてはファークラシローラの他にも、帯電ローラ、ファークラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。帯電ローラを用いる場合、芯金上に $100000\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の中抵抗ゴム層を被膜して用いるのが一般的である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは例えば $\text{Zn}-\text{Cu}$ フェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成される。

【0098】

(磁気ブラシ帯電の場合)

図 8 (b) に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体に対して、磁気ブラシによって構成されるブラシローラが、ブラシ部の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

本例における接触帯電部材としての磁気ブラシとしては、平均粒径： $25\mu\text{m}$ の $\text{Zn}-\text{Cu}$ フェライト粒子と、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Zn}-\text{Cu}$ フェライト粒子を、重量比 1 : 0.05 で混合して、それぞれの平均粒径の位置にピークを有する、平均粒径 $25\mu\text{m}$ のフェライト粒子を、中抵抗樹脂層でコートした、磁性粒子を用いた。接触帯電部材は、上述で作成された被覆磁性粒子、および、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成され、上記被覆磁性粒子をスリーブ上に、厚さ 1mm でコートして、感光体との間に幅約 5mm の帯電ニップを形成した。また、該磁性粒子保持スリーブと感光体との間隙は、約 $500\mu\text{m}$ とした。さらに、マグネットロールは、スリーブ表面が、感光体表面の周速に対して、その 2 倍の早さで逆方向に摺擦するように、回転され、感光体と磁気ブラシとが均一に接触するようにした。

本発明で使われる帯電部材の形状としては磁気ブラシの他にも、帯電ローラ、

ファークラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。帯電ローラを用いる場合、芯金上に $100000\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の中抵抗ゴム層を被膜して用いるのが一般的である。また、ファークラシを用いる場合、例えばファークラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属、および金属酸化物により導電処理されたファークラシを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電器とする。

【0099】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0100】

実施例 1

(トナーバインダーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 276 部およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧で 230°C で 8 時間反応し、さらに $10 \sim 15 \text{ mmHg}$ の減圧で 5 時間反応した後、 160°C まで冷却して、これに 32 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、 80°C まで冷却し、酢酸エチル中にイソフォロンジイソシアネート 188 部と 2 時間反応を行ないイソシアネート含有プレポリマー (A) を得た。次いでこのプレポリマー (1) 267 部とイソホロンジアミン 14 部を 50°C で 2 時間反応させ、重量平均分子量 64000 のウレア変性ポリエステル (u) を得た。上記と同様にビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 724 部、テレフタル酸 276 部を常圧下、 230°C で 8 時間重縮合し、次いで $10 \sim 15 \text{ mmHg}$ の減圧で 5 時間反応して、ピーク分子量 5000 の変性されていないポリエステル (a) を得た。ウレア変性ポリエステル (1) 200 部と変性されていないポリエステル (a) 800 部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶剤 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー (1) の酢酸エチル/MEK 溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (1) を単離した。T_g は 62°C 、酸価値 4.2 KOHmg/g、ピーク分子量 4

500。

【0101】

(トナーの作成)

ビーカー内に前記のトナーバインダー(1)の酢酸エチル/MEK溶液240部、ワックスとしてエステルワックス5部(酸価3)、黒色カーボン顔料(BP1300キャボット社製)8部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。その後、2時間静置させて、安定化させた。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、体積平均粒径が $6.3\mu\text{m}$ (重量平均径 D_v /個数平均径 D_n :1.14)、円形度は0.97のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。このトナー中で、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1:2に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は20(%)、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが86個数%、また、分散径が $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ のワックスは88個数%であった。評価結果を表1に示す。

【0102】

実施例2

(トナーバインダーの合成)

実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物334部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物334部イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させプレポリマー(2)を得た。次いでプレポリマ

ー (2) 213部とイソホロンジアミン9.5部およびジブチルアミン0.5部を実施例1と同様に反応し、重量平均分子量52000のウレア変性ポリエステル(2)を得た。ウレア変性ポリエステル(2)200部と変性されていないポリエステル(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(2)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(2)を単離した。Tgは65℃、酸価3.5、ピーク分子量5500であった。

【0103】

(トナーの作成)

ワックスとして脱遊離脂肪酸カルナバワックス(酸価1.5)7部を溶解温度および分散温度を50℃に変える以外は実施例1と同様にし、本発明の粒径5.8 μ m(Dv/Dn:1.11)、円形度0.98のトナー(2)を得た。このトナー中で、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1:2に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は30(%)、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが79個数%、分散径が0.1~3.0 μ mのワックスは90個数%であった。評価結果を表1に示す。

【0104】

比較例1

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部をジブチルチンオキサイド2部を触媒として重縮合し、重量平均分子量8,000の比較トナーバインダー(1)を得た。比較トナーバインダー(1)のTgは57℃であった。酸価15、ピーク分子量6000。

【0105】

(トナーの作成)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー(1)100部、酢酸エチル溶液200部、黒色カーボン(BP1300、キャボット社製)顔料10部、ポリプロピレン10部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌

し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例 1 と同様にトナー化し、体積平均粒径 $6.0 \mu\text{m}$ ($D_v/D_n: 1.36$)、円形度 0.95 の比較トナー (1) を得た。このトナー中で、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を $1:2$ に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は $3(\%)$ 、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが 55 個数%、それ以外は大半が内部に存在した。分散径が $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ のワックスは 63 個数%であった。評価結果を表 1 に示す。

【0106】

【表 1】

	トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を $1:2$ に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合 (%)	粉体流動性	定着下限 (°C)	HOT (°C)	耐熱保存	定着温度幅 (°C)	Wax/resin
実施例 1	20	0.27	110	210	○	100	5/80
実施例 2	30	0.25	120	230 以上	◎	110	5/80
比較例 1	3	0.27	140	170	△	30	10/100

【0107】

実施例 3

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 7 2 4 部、イソフタル酸 2 5 0 部、テレフタル酸 2 4 部、およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 2 3 0 ℃で 8 時間反応し、さらに 1 0 ~ 1 5 mm H g の減圧で脱水しながら 5 時間反応した後、1 6 0 ℃まで冷却して、これに 3 2 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、8 0 ℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 1 8 8 部と 2 時間反応を行ない、重量平均分子量 1 2 0 0 0 のイソシアネート基含有プレポリマー (3) を得た。

【 0 1 0 8 】

(ケチミン化合物の製造例)

攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン 3 0 部とメチルエチルケトン 7 0 部を仕込み、5 0 ℃で 5 時間反応を行ない、ケチミン化合物 (1) を得た。

【 0 1 0 9 】

(変性されていないポリエステルの製造例)

上記と同様にビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 7 2 4 部、テレフタル酸 2 7 6 部を常圧下、2 3 0 ℃で 6 時間重縮合し、次いで 1 0 ~ 1 5 mm H g の減圧で脱水しながら 5 時間反応して、ピーク分子量 6 0 0 0、酸価 3.8 の変性されていないポリエステル (b) を得た。

【 0 1 1 0 】

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー (1) 1 5. 4 部、ポリエステル (b) 6 4 部、酢酸エチル 7 8. 6 部を入れ、攪拌し溶解した。次いでワックスとしてライスワックス 8 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部を入れ、6 0 ℃にて T K 式ホモキサーで 1 2 0 0 0 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物 (1) 2. 7 部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (1) とする。ビーカー内にイオン交換水 7 0 6 部、ハイドロキシアパタイト 1 0 % 懸濁液 (日本化学工業 (株) 製スーパタイト 1 0) 2 9 4 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0. 2 部を入れ均一に溶解した。ついで 6 0 ℃に昇温し、T K

式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(1)を投入し10分間攪拌した。さらに2時間静置、安定化させた。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、体積平均粒径4.3μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(5)を得た。(D_v/D_n:1.08)、円形度0.94、ピーク分子量6000、T_g62℃であった。このトナー中でトナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1:2に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は20(%)、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが90個数%、分散径が0.1~3.0μmのワックスは88個数%であった。評価結果を表2に示す。

【0111】

実施例4

(プレポリマーの製造例)

実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物669部、イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させ、重量平均分子量15000のプレポリマー(4)を得た。

【0112】

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー(2)15.5部、ポリエステル(b)64部、酢酸エチル78.8部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ワックスとしてモンタンワックス5部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物(1)2.4部およびジブチルアミン0.036部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(2)とする。トナー材料溶液(2)を用い、分散温度を50℃に変える以外は実施例3と同様にしてトナー化し、体積平均粒径

7. $2\mu\text{m}$ (D_v/D_n : 1.15)、円形度 0.98 の本発明のトナー (6) を得た。このトナー中でトナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1:2 に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は 25 (%)、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが 92 個数%、分散径が $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 、ワックスは 94 個数%であった。Tg は 60°C 、ピーク分子量は 4000 であった。評価結果を表 2 に示す。

【0113】

実施例 5

実施例 4 に用いたモンタンワックスの添加量を、実施例 1 の添加量 5 部から 6.5 部へ、分散後の静置時間を 2 時間から 30 分に変更した以外は、すべて実施例 4 と同様にトナー化し、体積平均粒径 $6.7\mu\text{m}$ (D_v/D_n : 1.19)、円形度 0.98 の本発明のトナー (7) を得た。このトナー中でトナー表面から $1\mu\text{m}$ 深さまでの部分内部でのワックスの占有面積割合は 35 (%)、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが 65 個数%、分散径が $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 、ワックスは 65 個数%であった。Tg は 60°C 、ピーク分子量は 4000 であった。評価結果を表 2 に示す。

【0114】

比較例 2

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 354 部およびテレフタル酸 166 部をジブチルチンオキサイド 2 部を触媒として重縮合し、ピーク分子量 8,000 の比較トナーバインダー (2) を得た。

【0115】

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー (2) 100 部、酢酸エチル 200 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部、ポリプロピレン 5 部を入れ、 50°C にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させ、比較トナー材料溶液を得た。次いで実施例 4 と同様にトナー化し、体積平均粒径 6.

9 μm (D_v/D_n : 1.45)、円形度 0.94 の比較トナー (2) を得た。
このトナー中でトナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1:2 に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は 45 (%)、トナーの表面には存在せずに、トナーの表面近傍に存在するワックスが 65 個数%であったが、残りの大半はトナー表面に出て存在した。分散径が 0.1 ~ 3.0 μm のワックスは 68 個数%であった。評価結果を表 2 に示す。

【0116】

【表 2】

	トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1:2 に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合 (%)	粉体流動性	定着下限 (°C)	HOT (°C)	耐熱保存	定着温度幅 (°C)	Wax/resin
実施例 3	20	0.26	130	220	○	90	8/79.4
実施例 4	25	0.29	120	230 以上	◎	110	5/79.5
実施例 5	35	0.24	120	210	○	90	6.5/79.5
比較例 2	45	0.16	150	230 以上	×	80	5/100

【0117】

(測定方法)

(1) 粒径分布

まず、電解水溶液 100～150 ml 中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を 0.1～5 ml 加える。ここで、電解液とは 1 級塩化ナトリウムを用いて約 1% NaCl 水溶液を調製したもので、例えば ISOTON-II（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を 2～20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1～3 分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして 100 μ m アパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。

【0118】

チャンネルとしては、2.00～2.52 μ m 未満；2.52～3.17 μ m 未満；3.17～4.00 μ m 未満；4.00～5.04 μ m 未満；5.04～6.35 μ m 未満；6.35～8.00 μ m 未満；8.00～10.08 μ m 未満；10.08～12.70 μ m 未満；12.70～16.00 μ m 未満；16.00～20.20 μ m 未満；20.20～25.40 μ m 未満；25.40～32.00 μ m 未満；32.00～40.30 μ m 未満の 13 チャンネルを使用し、粒径 2.00 μ m 以上乃至 40.30 μ m 未満の粒子を対象とする。本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径（ D_v ）及び個数分布から求めた個数平均粒径（ D_n ）とその比 D_v/D_n を求めた。

【0119】

(2) 円形度

形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCD カメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が 0.960 以上のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効であることが判明した。より好ましくは、平均円形度が 0.980～1.000 である。この値はフロー式粒子像分析装置 FPIA-2000 により平均円形度として計測した値である。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水 100～150 ml 中に

分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を 0. 1 ～ 0. 5 m l 加え、更に測定試料を 0. 1 ～ 0. 5 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 1 ～ 3 分間分散処理を行ない、分散液濃度を 3 0 0 0 ～ 1 万個／ μ l として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【 0 1 2 0 】

(3) 粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いてかさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど、かさ密度は大きい。

【 0 1 2 1 】

(4) 定着下限温度 (℃)

定着ローラーとして (株) リコー製複写機 i m a g i o N E O 4 5 0 の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ 6 2 0 0 紙をセットし複写テストを行なった。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 7 0 % 以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。なお、定着ローラの金属シリンダーには F e 材質で厚み 0. 3 4 m m のものを使用した。また、面圧は 1 . 0 × 1 0 ⁵ P a に設定した。

【 0 1 2 2 】

(5) ホットオフセット発生温度 (H O T)

上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもつ定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【 0 1 2 3 】

(6) 耐熱保存性

トナーを 5 0 ℃ × 8 時間保管後、4 2 メッシュのふるいにて 2 分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。以下の 4 段階で評価した。

× : 3 0 % 以上

△ : 2 0 ～ 3 0 %

○: 10~20%

◎: 10%未満

【0124】

実施例 6

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー (1) 15部、ポリエステル (c) 85部、酢酸エチル 100部を入れ、攪拌し溶解した。次いでカルナウバワックス 9部、銅フタロシアニンブルー顔料 4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物 (1) 2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (1) とする。ビーカー内にイオン交換水 706部、ハイドロキシアパタイト 10%懸濁液 (日本化学工業 (株) 製スーパタイト 10) 294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液 (1) を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を40℃で5分静置後、攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、体積平均粒径 $6\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100部に疎水性シリカ 0.5部と、疎水化酸化チタン 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー (6) を得た。このトナー中で、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1:2に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は12%で、トナーの表面近傍に存在するワックスと内部に存在するワックスの比が5:4であった。トナー分散径が0.1~3.0 μm のワックスは85個数%であった。粒径6.0 μm (D_v/D_n : 1.08)、円形度0.97、ピーク分子量6000、Tg 62℃であった。評価結果を表3に示す。

【0125】

実施例 7

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー (1) 15部、ポリエステル (c) 85部、

酢酸エチル 100 部を入れ、攪拌し溶解した。次いでカルナウバワックス 8 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部を入れ、60℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物 (1) 2.7 部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (1) とする。ビーカー内にイオン交換水 706 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液 (日本化学工業 (株) 製スーパタイト 10) 294 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部を入れ均一に溶解した。ついで 60℃ に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12000 rpm に攪拌しながら、上記トナー材料溶液 (1) を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を 40℃ で 30 分静置後、攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃ まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100 部に疎水性シリカ 0.5 部と、疎水化酸化チタン 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー (7) を得た。このトナー中で、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1:2 に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は 12% で、トナーの表面近傍に存在するワックスと内部に存在するワックスの比が 5:3 であった。トナー分散径が 0.1~3.0 μm のワックスは 82 個数% であった。粒径 6.1 μm (D_v/D_n : 1.08)、円形度 0.98、ピーク分子量 6000、 T_g 62℃ であった。評価結果を表 3 に示す。

【0126】

実施例 8

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー (1) 15 部、ポリエステル (c) 85 部、酢酸エチル 100 部を入れ、攪拌し溶解した。次いでカルナウバワックス 7 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部を入れ、60℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物 (1) 2.7 部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (1) とする。ビーカー内にイオン交換水 706 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液 (日本化学工業 (株) 製スーパタイト 10) 294 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(1)を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を40℃で60分静置後、攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(8)を得た。このトナー中で、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1:2に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は12%で、トナーの表面近傍に存在するワックスと内部に存在するワックスの比が5:2であった。トナー分散径が0.1~3.0 μ mのワックスは86個数%であった。粒径5.9 μ m(D_v/D_n :1.06)、円形度0.97、ピーク分子量6000、Tg62℃であった。評価結果を表3に示す。

【0127】

実施例9

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー(1)15部、ポリエステル(c)85部、酢酸エチル100部を入れ、攪拌し溶解した。次いでカルナウバワックス6部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物(1)2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(1)とする。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(1)を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を40℃で90分静置後、攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェル

ミキサーにて混合して、本発明のトナー（9）を得た。このトナー中で、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1：2に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は12%で、トナーの表面近傍に存在するワックスと内部に存在するワックスの比が5：1であった。トナー分散径が0.1～3.0 μm のワックスは85個数%であった。粒径6.3 μm （ D_v/D_n ：1.08）、円形度0.96、ピーク分子量6000、 T_g 62℃であった。評価結果を表3に示す。

【0128】

比較例 3

（トナーの製造例）

ビーカー内に前記のプレポリマー（1）15部、ポリエステル（c）85部、酢酸エチル100部を入れ、攪拌し溶解した。次いでカルナウバワックス5部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000 rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物（1）2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液（1）とする。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液（日本化学工業（株）製スーパタイト10）294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000 rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液（1）を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を50℃で60分静置後、攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の比較トナー（3）を得た。このトナー中で、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1：2に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は12%で、トナーの表面近傍に存在するワックスと内部に存在するワックスの比が5：0であった。トナー分散径が0.1～3.0 μm のワックスは92個数%であった。粒径6.2 μm （ D_v/D_n ：1.09）、円形度0.97、ピーク分

子量 6000、 T_g 62℃であった。評価結果を表 3 に示す。

【0129】

比較例 4

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー (1) 15 部、ポリエステル (c) 85 部、酢酸エチル 100 部を入れ、攪拌し溶解した。次いでカルナウバワックス 10 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部を入れ、60℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物 (1) 2.7 部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (1) とする。ビーカー内にイオン交換水 706 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液 (日本化学工業 (株) 製スーパタイト 10) 294 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部を入れ均一に溶解した。ついで 60℃に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12000 rpm に攪拌しながら、上記トナー材料溶液 (1) を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100 部に疎水性シリカ 0.5 部と、疎水化酸化チタン 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の比較トナー (4) を得た。このトナー中で、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を 1:2 に内分する点までの深さまでの部分のワックスの占有面積割合は 12% で、トナーの表面近傍に存在するワックスと内部に存在するワックスの比が 5:5 であった。トナー分散径が 0.1~3.0 μm のワックスは 77 個数% であった。粒径 6.1 μm (D_v/D_n : 1.08)、円形度 0.96、ピーク分子量 6000、 T_g 62℃であった。評価結果を表 3 に示す。

上記実施例 1~9 及び比較例 1~4 の結果をまとめて表 3 に示す。

【0130】

【表 3-1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
トナー表面近傍ワックス量(%) (註1)	86	79	90	92	65	55	65
トナー内部ワックス量(%) (註2)	14	21	10	8	35	45	0
他							表面露出
全ワックス量	5	7	10	8	6.5	10	5
樹脂量	120	120	79.4	79.5	79.5	100	100
トナー融着	未発生	未発生	未発生	未発生	未発生		発生
定着温度幅 (°C)	100	110	110	90	90	30	80

【0131】

【表 3-2】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例3	比較例4
トナー表面近傍ワックス量 (註1)	5	5	5	5	5	5
トナー内部ワックス量 (註2)	4	3	2	1	0	5
全ワックス量	9	8	7	6	5	10
樹脂量	100	100	100	100	100	100
トナー融着	未発生	未発生	未発生	未発生	未発生	発生
定着温度幅 (°C)	110	100	100	90	45	110

(註1) : トナー表面近傍ワックス量は、トナー断面において、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1 : 2に内分する点までの深さまでに存在するワックス粒子数の割合。

(註2) : トナー内部ワックス量は、トナー表面から、トナーの中心方向に向かって、トナー表面上の任意の点とトナー中心を1 : 2に内分する点からトナーの中心までに存在するワックス粒子数の割合。

トナー粒子間のワックス分布のバラツキを調整するため、各実施例、比較例のトナーサンプル中のトナー粒子10個についてカウントし、その平均値を採用。

表中のトナー表面近傍ワックス量とトナー内部ワックス量は、断面積比ではトナー内部ワックス量は表面近傍ワックス量の2.27倍、体積比ではトナー内部ワックス量は表面近傍ワックス量の1.37倍の領域となる。

上記結果から、本発明におけるトナー表面近傍ワックス量とトナー内部ワックス量の割合が50 : 45 ~ 50 : 5が好ましく、更に好ましくは50 : 30 ~ 50 : 10であることがわかる。

【0132】

(トナー融着の評価)

作成したトナーを、リコー製マイリコピーM-5の改造機にセットし、A4で画像面積率6%の原稿を用いて、1万枚のプリントを行ない、1成分現像用の現像ローラー表面でのトナーの融着の有無と薄層化部材へのトナー固着の評価を行った。

【0 1 3 3】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、本発明により、低消費電力の定着装置において定着離型幅の広く保存性に優れ、耐割れ性及び割れた場合の性質の変化が少ないトナーが得られる。また、定着領域が広く高画質なトナーの製造方法において効率的な製造方法が得られる。また、カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。また、高解像、高精細画像が得られるという優れた効果が発揮される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のトナーのトナー粒子例の長軸、短軸、厚さの関係を説明する図である。

【図 2】

本発明の画像形成装置における定着装置例の概略を示した図である。

【図 3】

本発明の定着装置例を示す図である。

【図 4】

本発明のプロセカートリッジを有する画像形成装置例の概略構成を示した図である。

【図 5】

本発明の感光体例の層構成を説明するための模式的構成図である。

【図 6】

本発明の現像器例を示した図である。

【図 7】

接触帯電の帯電特性例を示す図である。

【図 8】

(a) はローラ接触帯電装置の一例を、(b) はブラシ接触帯電装置の一例を示す。

【符号の説明】

- 1 定着ローラ
- 2 加圧ローラ
- 3 金属シリンダー
- 4 オフセット防止層
- 5 加熱ランプ
- 6 金属シリンダー
- 7 オフセット防止層
- 8 加熱ランプ
- T トナー像
- S 支持体 (紙等の転写紙)
- 1 0 プロセスカートリッジ
- 1 1 感光体
- 1 2 帯電手段
- 1 3 現像手段
- 1 4 クリーニング手段
- 2 0 現像器
- 2 1 現像スリーブ
- 2 2 電源
- 2 3 現像部
- 2 4 感光体ドラム
- 5 0 0 電子写真用感光体
- 5 0 1 支持体
- 5 0 2 光導電層
- 5 0 3 表面層

5 0 4 電荷注入阻止層

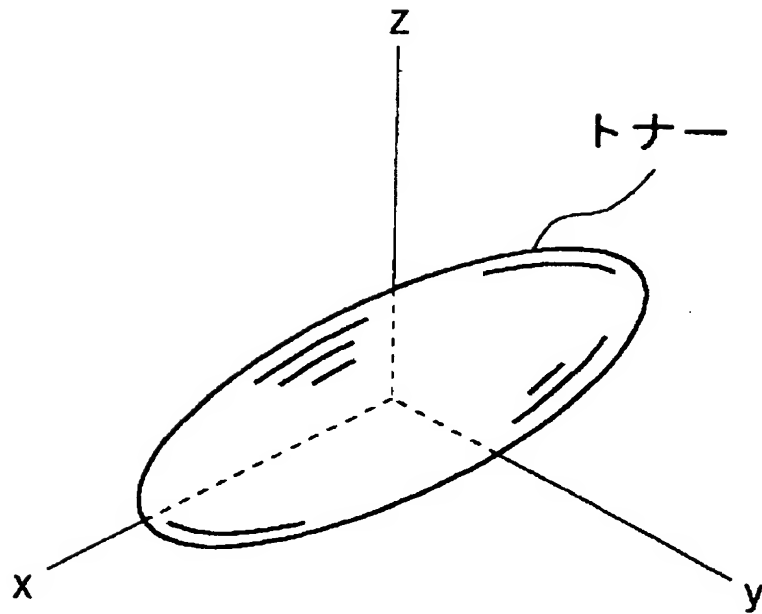
5 0 5 電荷発生層

5 0 6 電荷輸送層

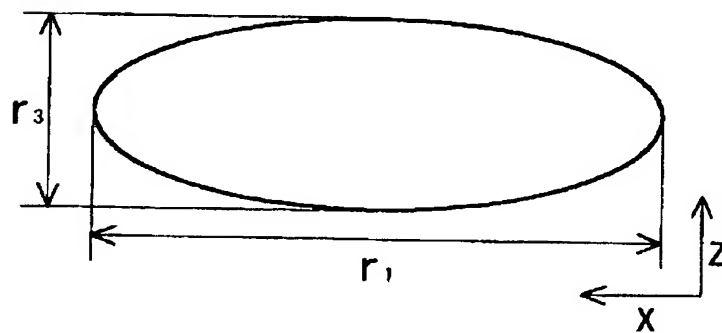
【書類名】 図面

【図 1】

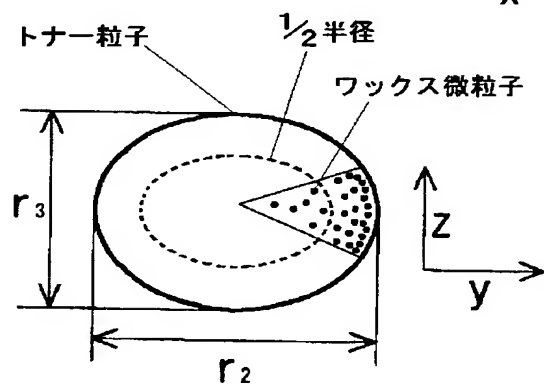
(a)



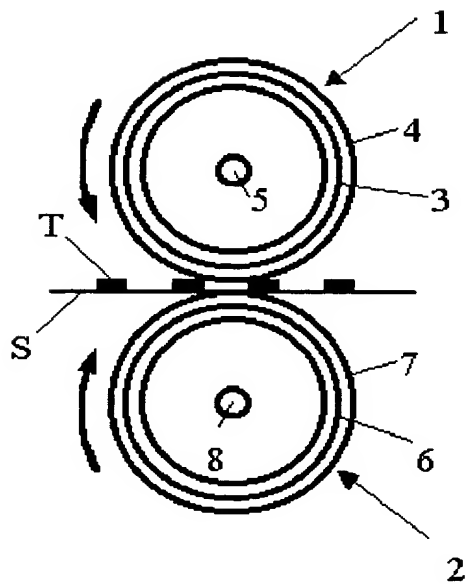
(b)



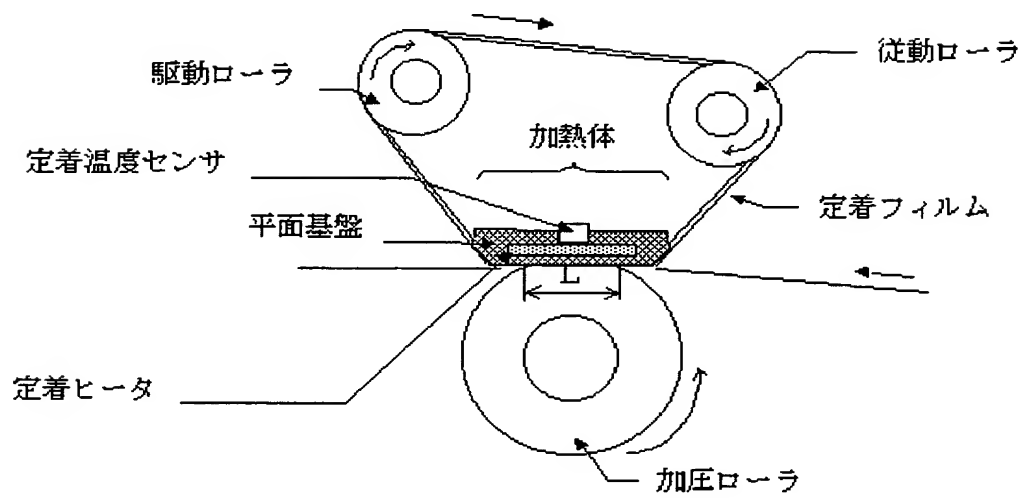
(c)



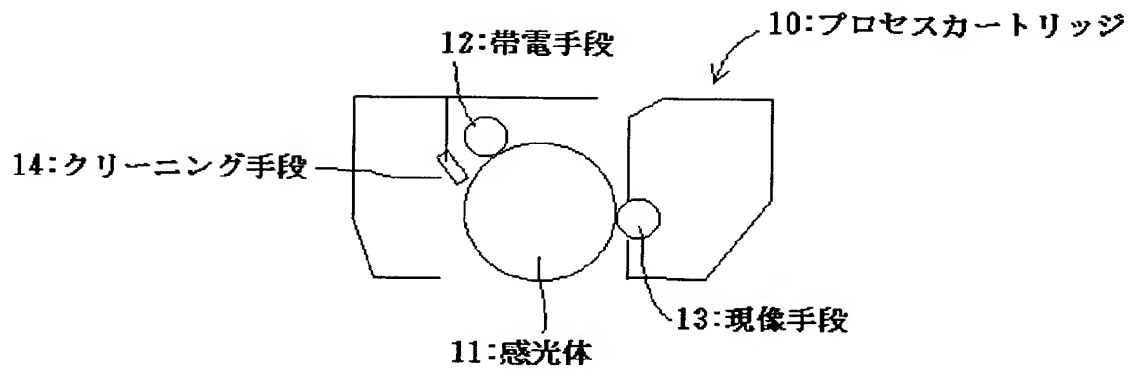
【図 2】



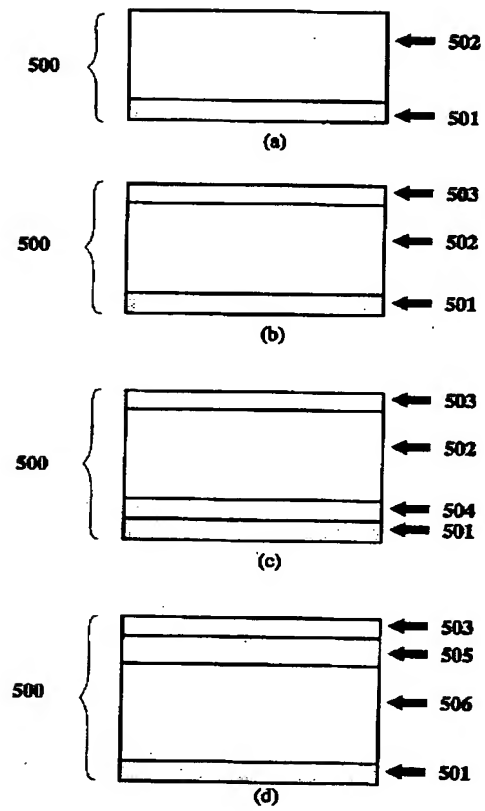
【図 3】



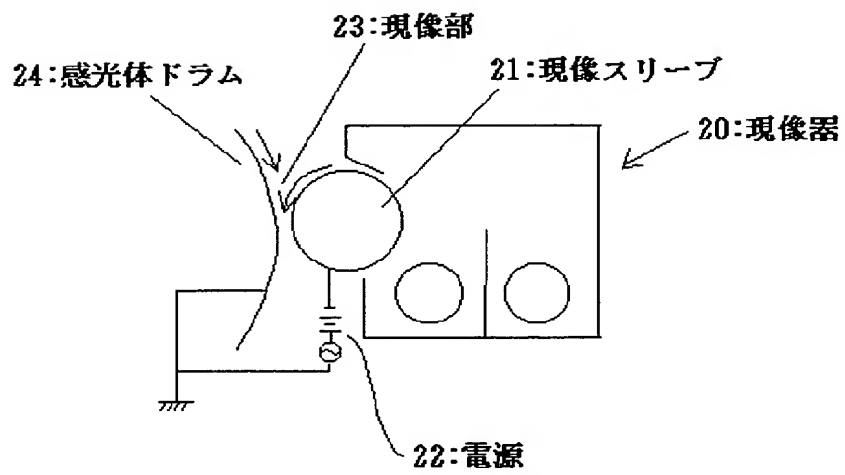
【図 4】



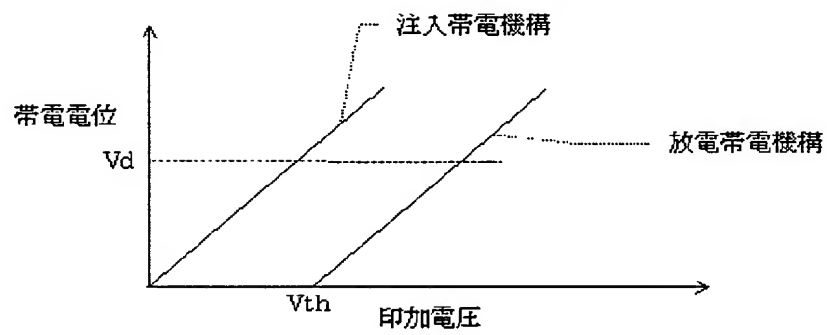
【図 5】



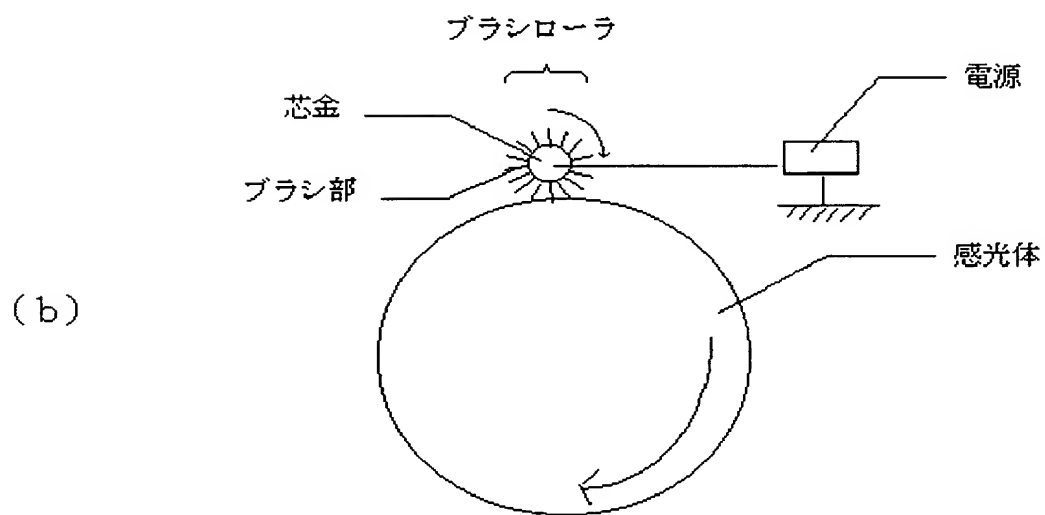
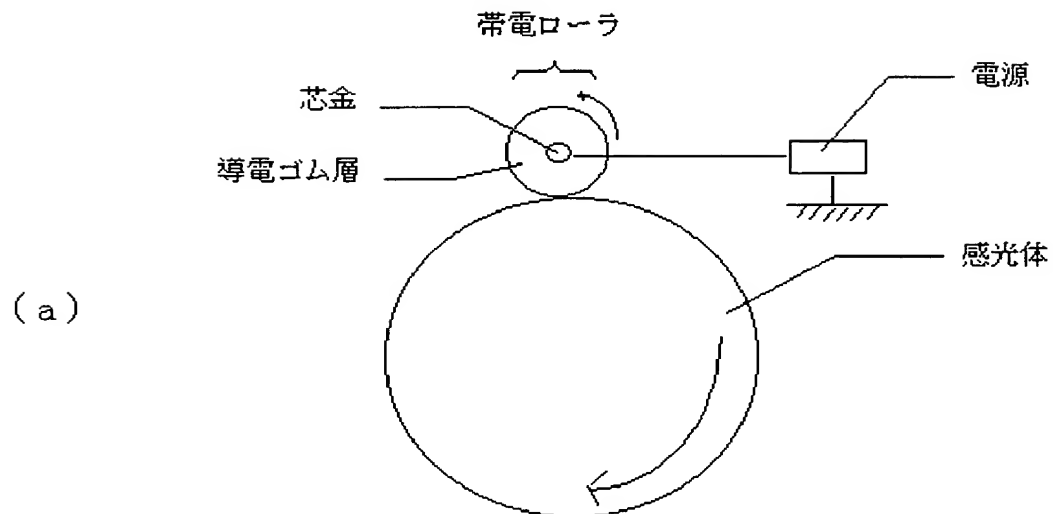
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低消費電力化において低温定着性と耐オフセット性を向上させ、高品質なトナー画像を形成し、長期の保存性に優れているトナーを提供すること。また、定着領域の広い高画質なトナーを提供することにある。またさらに、カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるトナーを提供すること。また、より高解像度で、高精細画像の形成が可能なトナーを提供することにある。トナーが高速機を使用した場合に、現像プロセスにおけるトナーとキャリア粒子、現像部材等との機械的衝撃力を受け、トナーが割れた場合でも、適切な量のワックスがしみ出すことによるトナー融着の防止と、定着プロセスにおける良好な定着性を両立したトナーを提供すること。また、前記トナーを用いる画像形成装置及び着脱可能なプロセスカートリッジを提供すること。

【解決手段】 少なくともトナーバインダー、着色剤、ワックスを含有する乾式トナーにおいて、該ワックスは、トナー粒子中に微粒子状で内包され、該トナーの表面近傍から内部に亘って全体に存在し、かつトナーの表面近傍に存在するワックス濃度が、トナーの内部に存在するワックスの濃度よりも大であることを特徴とする乾式トナー。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 1 4 0 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 氏 名 株式会社リコー

2. 変更年月日 2 0 0 2 年 5 月 1 7 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 氏 名 株式会社リコー